

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平5-28753

⑬ Int. Cl.

C 09 K 9/00

識別記号

C

庁内整理番号

8930-4H

⑭ 公告 平成5年(1993)4月27日

発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 フォトリソミック性を有する被覆用組成物

⑯ 特 願 昭62-10188

⑰ 公 開 昭63-178193

⑱ 出 願 昭62(1987)1月20日

⑲ 昭63(1988)7月22日

⑳ 発 明 者 青 木 裕 一 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

㉑ 発 明 者 吉 田 元 昭 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

㉒ 発 明 者 滝 川 章 雄 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

㉓ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

㉔ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

㉕ 審 査 官 小 沢 菊 雄

㉖ 参 考 文 献 特開 昭61-268788 (JP, A)

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物とフォトリソミック性有機化合物とを含むことを特徴とするフォトリソミック性を有する被覆用組成物。

2 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が下記a、b及びc、即ち

a 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビユーレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b 平均分子量300~3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

c 硬化触媒。

を含んでなる特許請求の範囲第1項に記載のフォトリソミック性を有する被覆用組成物。

3 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が、下記d及びe即ち

5 d 無黄変性ジイソシアネートより選ばれる一種若しくは二種以上と、分子量100~1000のポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上のジオールとの反応によつて生成した平均分子量3000~6000のイソシアネート末端のポリウレタンプレポリマー、あるいはそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

e 下記一般式(I)、(II)、(III)より選ばれる一種もしくは二種以上。



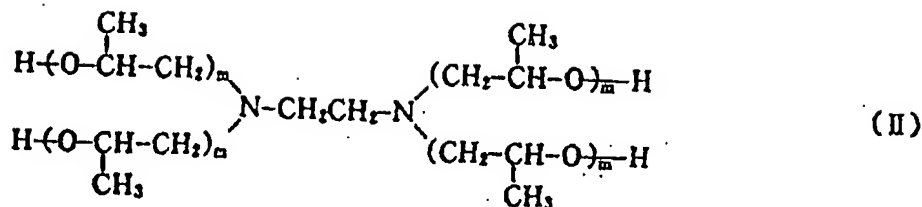
(式中、nは0又は1、R<sup>1</sup>は、Cl~6の炭化水素基)

(2)

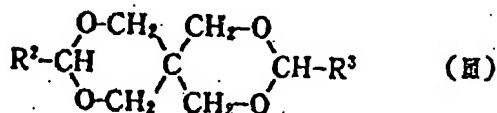
特公 平 5-28753

3

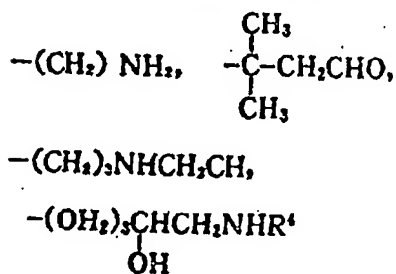
4



(式中、mは1~10の整数)



[式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、相互に等しい又は異なつた下記より選ばれる一種もしくは二種以上



ここでR<sup>4</sup>は炭化水素基]

を含んでなる特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

4 前記無黄変性ジイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートより選ばれる一種もしくは二種以上である特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

5 前記ポリエステルがアジピン酸エステルである特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する組成物。

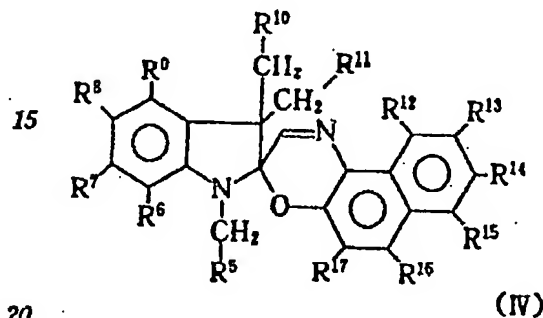
6 前記ポリエーテルがオキシテトラメチレン単位を含んだものである、特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

7 前記ポリカーボネートが-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCO-を繰り返す単位として含む特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

8 前記硬化触媒が3級アミン化合物、有機錫化

合物、有機亜鉛化合物より選ばれる一種若しくは二種以上である特許請求の範囲第2項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

10 9 フォトクロミック性有機化合物が、下記一般式(IV)



(式中、R<sup>5</sup>~R<sup>17</sup>は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なる基)

で示されるものである特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

10 前記被覆用組成物が紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤より選ばれる1種もしくは2種以上を含む特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、フォトクロミック特性を有する被覆用組成物に関し、特に発消色速度の速い被覆用組成物に関する。

【従来の技術】

従来、フォトクロミック特性を有する被覆物としてはメガネレンズ用としてシリコン系表面硬化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して基板上に塗布したものが知られている。この方法によれば、基板中に混合する方法と異なり、厚味差のために濃度ムラが出る事を避け得ると云う利点がある。

(7)

11. 11. 2010

5

## 【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、上記方法におけるシリコーン系表面被覆膜は、架橋密度が高いため、フォトクロミック性有機化合物が動きにくく、従って発色速度が遅くなってしまうという新たな問題点があった。

## 【問題点を解決するための手段】

上記従来の問題点を解決するために、本発明はフォトクロミック性有機化合物を添加する塗料マトリクス形成用組成物としてウレタン系のもを用いた。

本発明に係るウレタン系塗料マトリクス形成用組成物として好適な一例として、下記a、b及びc、即ち

a 無水ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビユーレット、カルボジイミドより選ばれ、少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アサト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b 平均分子量300~3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

c 硬化触媒。  
を含んでなるものが挙げられる。

本発明に使用できる無黄変性ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが好ましい。これらのジイソシアネートは、数分子を種々の方法で結合させてプレポリマーとしたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビユーレット、カルボジイミドなどで用いることが物性上も作業性の点からも好ましいが、これらの内でも、ヘキサメチレンジイソシアネートのビユーレットが最も好ましい。

イソシアネートプレポリマーを使用する場合に、は適当なポリオールとの二成分系として塗料を調整するが、ここで用いるポリオールは、平均分子量300~3000、より好ましくは500~1000が適当である。平均分子量が300を下回ると生成したポリウレタンマトリクスが固くなってしまう、発色

6

速度が遅くなる。平均分子量が3000を越えると生成したポリウレタンマトリクスが硬くなり、従って固がつき易くなり、また、塗料粘度が高くなりすぎて塗料の用が難しくなる。

5 使用可能なポリオールとしてはポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリエステル系としてはアジピン酸エステルを使用したもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメチレンジエーテル単位を有するもの、例えば、ポリ(1,4-ビス(4-オキシテトラメチレン)ジエーテル)とビス(4-オキシテトラメチレン)エーテルとからなるポリエーテル等、ポリカーボネート系としては1,6-ヘキサジオールとホスゲンとの反応で生成したものなどが好ましい。これらの中でも、アジピン酸系の脂肪酸ポリエステルポリオール及びオキシテトラメチレングリコール単位を含むポリエーテルポリオールが特に好ましい。

15 以上に述べたジイソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物等が好ましいが、たとえば三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N'-ペンタメチルジエレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、メチレンビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチルアミノエチル)モルホリン、4,4'-オキシジエチレンジモルホリン、N,N'-ジエチルピペラジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、

(4)

特公 平 5-28753

7

8

2, 4, 6-トリ (ジメチルアミノメチル) フェノール、テトラメチルグアニジン、3-ジメチルアミノ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N, N', N'-テトラ (3-ジメチルアミノプロピル) メタンジアミン、N, N-ジメチルアミノエタノール、エトキシ化ヒドロキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、1, 4-ビス (2-ヒドロキシプロピル) イミダゾール、3, 3-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、1, 8-ジアゾビスクロ (5, 4, 0)-ウンデセン-7、N-メチル-N'-ヒドロキシエチルピペラジン等を挙げることができ、有機錫化合物としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジメチル錫メルカプチド、ジメチル錫チオカルボキシレート、ジメチル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプチド、ジオクチル錫チオカルボキシレート等を挙げることができ、有機亜鉛化合物としては、オクチル酸亜鉛やナフテン酸亜鉛等を挙げることができる。

ウレタン系塗料マトリクスを形成する為の組成物としては上記したイソシアネートプレポリマーとポリオールを含んだものの他に、ジイソシアネートとポリオールをあらかじめ反応させて末端がイソシアネート基であるポリウレタンプレポリマーとしておき、これを低分子量架橋剤で架橋させるタイプのものも使用できる。

これに使用できるポリウレタンプレポリマーは前記の様な無黄変性ジイソシアネートを当量以上、好ましくは当量の2倍以上使用してポリオールと反応させて使用する。特に好ましいイソシアネートとしては、ポリウレタンプレポリマーの結晶化及び相溶性を考慮すればイソホロンジイソシ

アネートが挙げられる。使用するポリオールも結晶化を考慮すればポリエーテル系のものが特に好ましく、一分子内に水酸基を2個有したポリオキシテトラメチレングリコールが最も好ましい。このポリエーテルジオールの分子量は100~1000の範囲内にあることが好ましい。分子量が100以下であれば結晶しやすくなり、また、最終的に生成するプレポリマーの分子量が大きくなりにくいことからマトリクスが固くなり、発消色速度が遅くなる。分子量が1000以上のポリエーテルジオールを使用した場合には原料ポリエーテルジオールの粘度が高すぎて操作性が悪くなり、最終的に生成したポリウレタンプレポリマーの粘度も高くなりすぎて場合によってはゲル化する。

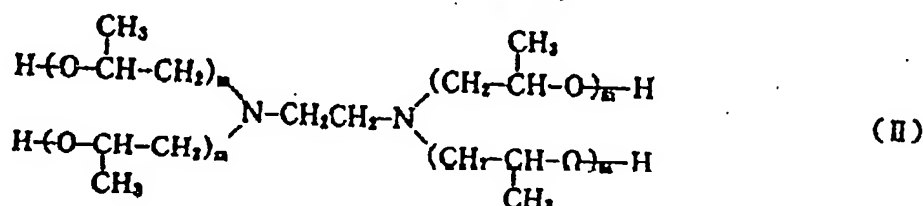
生成したポリウレタンプレポリマーの平均分子量は3000~6000の範囲内にあることが好ましい。3000より低い場合にはマトリクスが固くなりすぎ、6000より高い場合には粘度が高くなりすぎて作業性が落ちる。

以上に述べたポリウレタンプレポリマーの末端はイソシアネート基となっており、これは塗料を長寿命化する為にブロックすることもできる。別のタイプで前述したジイソシアネートプレポリマーに関してもブロックしたものをを用いることができる。ブロック剤としては、フェノール、アルコールなど一般に使用されるものがここでも使用できるが、フォトクロミック性有機化合物の耐熱性及び基板がプラスチックである場合を考慮すれば、比較的低温でブロック剤のはずれる、アセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオキシム等を用いてブロックしたものが好ましい。

末端がイソシアネート基であるポリウレタンプレポリマーは通常用いられるジアミン架橋剤で架橋させることもできるが、下記一般式 (I)、(II)、及び (III)

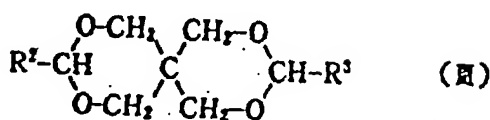


(式中、nは0又は1、R<sup>1</sup>は、C1~6の炭化水素基)

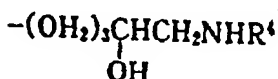
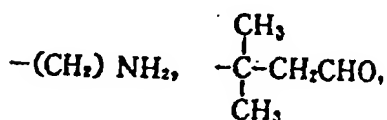


(5)

特公 平 5-28753



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、相互に等しい又は異なつた下記より選ばれる一種もしくは二種以上

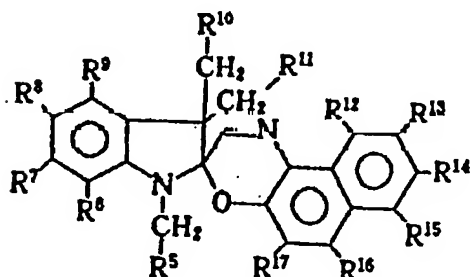


ここでR'は炭化水素基]

で示されるポリオール又はポリアミン化合物が最も好ましい。

以上述べてきた様々なポリウレタン系塗料マトリクス形成用組成物にフोटクロミック性有機化合物を混合、溶解させる。

使用できるフォトクロミック性有機化合物としては、スピロピラン、スピロオキサジン、水銀ジチゾネート、アゾベンゼン、ビオロゲンなど、本発明ポリウレタン系塗料組成物に添加して溶解するものならば何でも良いが、特に、下記一般式(IV)



(IV)

(式中、 $R^1 \sim R^{17}$ は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なつた基)

で示されるインドリノスピロナフトオキサジンを  
使用する事が好ましい。中でも特に、1，2，3

40

10

5 10  
[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン] 1-(P-メトキシベンジル)-3, 3'-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン] 1-(P-メチルベンジル)-3, 3'-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン] 1-(P-クロロベンジル)-3, 3'-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]等が好ましい。

本発明組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などを添加することもできる。これによって塗膜の劣化を防止し、かつ、フोटクロミック特性を有する有機化合物の分解をも防止できる。

紫外線吸収剤としては2-ヒドロキシ-4-メ  
トキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オ  
クトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ  
ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メ  
トキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類：  
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルゲニル) ベン  
ゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-  
t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-  
25 (2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル) ベン  
ゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-  
ジ-t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、  
2-(2'-ヒドロキシ-ジ-t-ブチルフェニル)  
-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾト  
30 リアゾール類；エチル-2-シアノ-3, 3'-ジ  
ノエニルアクリレートなどのシアノアクリレート  
類が挙げられる。

光安定剤としては、ニッケル錯塩や、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

35 酸化防止剤としては、2，6-ジ-tert-ブチル-P-クレゾール、2または3-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、ステアリル-β-(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2，2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

40 4，4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4，4'-チオビス-[2，6-ジ(3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-1，3，5-トリazin-7，9-ジイル]、4，4'-チオビス[2，6-ジ(3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-1，3，5-トリジン-7，9-ジイル]、4，4'-チオビス[2，6-ジ(3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-1，3，5-トリイミダゾール-7，9-ジイル]

## 11

ー5-tert-ブチルフエニル) ブタン、1, 3,  
 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-  
 ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベ  
 ンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-  
 ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフエニル) プ  
 ロピオネート] メタン、ジラウリルチオジプロピ  
 オネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、  
 トリフエニルホスファイト、ジフエニルイソデシ  
 ルホスファイト、フエニルジイソデシルホスファ  
 イト、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル  
 -6-tert-ブチルフエニル)-ジ-トリデシル  
 ホスファイト等を挙げることができ、これらは単  
 独でも、あるいは2種以上併用しても良く、特  
 に、光安定剤と酸化防止剤の組合せで、前記ア  
 ウトクロミツク性有機化合物の10%~1000%の範囲  
 で添加することが好ましい。

本発明におけるポリウレタン系樹脂組成物には流れ性を改善する為のレベリング剤や消泡剤、増粘剤等を添加することもできる。レベリング剤としてはたとえばフロロアルキル基やポリジメチルシロキシ基を有する界面活性剤を用いることができるが、特に、セルロースアセトブチレートが有効である。消泡剤としては一般に用いられるシリコン系のものが好ましく、増粘剤としては、たとえばヒマシ油系のものがチクソトロピーを賦与しうる点で有効である。これらの添加剤は塗料全体に対して0.01~10%の範囲で添加できる。また、溶剤によつて希釈して用いることも可能であり、これに使用できる溶剤としては、ヘキサノ、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサノ、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジエチルグリコールジアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレン・  
— — — — — アルコール類、シアセトンアルコール、  
— アミルアルコール等の三級アルコール等が挙げられる。

## 12

これらの溶剤は0~60%の範囲で添加できるが、添加する量は塗料全体の粘度を考慮して決める必要がある。添加量が多すぎると粘性が低下して膜厚が薄くなりすぎる。

5 以上の様にして調整したフोटクロミック化合物含有ポリウレタン塗料は、透明基板上に塗布され、硬化される。塗布法は、スプレー、浸漬、カーテンコート、ロールコート等種々可能であり、用途に応じて決定すると良い。硬化は、室温～  
10 130℃の範囲で行なわれるが、これは基板の耐熱性と塗料の硬化性から決定する。

本発明組成物を塗布される透明基板としてはどのようなものでも適用でき、ガラス、プラスチック等適用範囲は広い。例えばプラスチックの場合、  
25 塩化ビニール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフエニレンオキシド、ポリフエニレンサルファイド、コポリ（テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン）、セルロースアセ  
20 テート、セルロースアセトブチレート等、あらゆる基板に対して良好に接着する。

また例えば、前記基板が、例えば偏光特性を有していたり、或る角度からのみ透視できる配向板を内蔵していたり、表面が防曇特性を有していたりしているものでも、本発明組成物を添付することは可能である。

また、本発明組成物によつてフोटクロミツク性を有した被覆を有したフィルム又はシートを作製しておき、これを他の基板、例えば防曇特性を有したものにラミネートすることも可能であり、たとえば片面にポリシロキサン系又はアクリル系のハードコートを施した基板の反対面に本発明組成物を用いてフोटクロミツク性被覆を形成しておき、これを防曇性を有したフィルム又はシートに貼りつけることもできる。本発明組成物によつて形成されたポリウレタシ被覆は熱圧着することが可能であり、特に接着剤を使用する必要はないが、ホットメルトフィルム等を使用しても良い。また、基板同志を貼り合わせて片面にフोटクロミツク特性を有した片面に防曇性を有した、防曇性被覆を有したフィルム又はシートを形成することも可能である。

本発明組成物によれば、フォトクロミック性化合物がポリウレタンマトリクスに溶解している。

(7)

特公 平 5-28753

13

を形成することができ、両面の発消色性が実現できる。

### 〔実施例〕

#### (1) イソシアネート末端ポリウレタンポリマーの調製

第1表に示した様な組合せでポリウレタンポリマーを調製した。フラスコ中にポリオールを所定量仕込み、窒素気流中で加熱して攪拌して脱水した後に反応触媒として少量のジブチル錫ジラウレートを追加して良く混合し、60℃に保温しつつ、攪拌しながらジイソシアネートを滴下し、滴下終了後も5時間攪拌を続けて反応を完結させた。

#### (2) フォトクロミック性ポリウレタン塗料の調製

実施例1で調製したイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー及び、硬化剤、また、他のイソシアネートプレポリマーとポリオールを組み合わせ第2表に示した組成のポリウレタン塗料を調製した。第2表中、酢酸セルロースを酢セロと略記し、メチルエチルケトンとMEKと略記する。またメチルイソブチルケトンとMIBKと略記する。

#### (3) 片面に防曇性被覆を有したポリカーボネート板の作製

下塗りにはグリシジルメタクリレート (50重量部) と2-ヒドロキシエチルメタクリレート (50重量部) を共重合させた共重合体に硬化触媒とフローコントロール剤と溶媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものを下塗りとして用いる。このプライマーを1mm厚のポリカーボネート板 (PC板) に塗布し110~130℃で30分間加熱硬化させる。

上塗りにはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物 (10重量部) にポリオキシエチル化ソルビトール (50重量部) とグリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合部 (40重量部) を加えた混合物にポリオキシエチレンアルキルアール型界面活性剤 (ライオン油脂社製リポノックスNCN) と硬化触媒、フローコントロール剤と溶媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものを上塗りとして用いる。

下塗りで塗布されているPC板に当該上塗り

14

を塗布し130℃で1時間熱硬化させると優れた防曇性付着性を有する被覆が形成される。下塗りおよび上塗りの硬化後、両面を0.1mm程度の厚さに削り取る。

(4) フォトクロミックポリウレタン被覆物の作製  
基板としてガラス板(G)、厚味0.5mmのポリカーボネート板 (PC)、上記項目(3)で作製した防曇被覆を有したポリカーボネート板 (AFPC)、セルロースアセテートの表面を苛性ソーダ水溶液で加水分解したもの (三立電気製: デイムレス; D)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム (PET)、厚味2mmのCR-39板、厚味2mmの塩ビ製シート (PVC)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにプライマー (TF1 信越化学製) 処理をしたポリウレタン被覆物 (X-12 信越化学製) を施したもの (HPEI) を準備し、第3表に示す様な組合せでポリウレタン塗料を塗布し、それぞれの条件で硬化させた。ハードコート及び防曇被覆を施した板及びフィルムに関しては、それらの反対面に塗布した。

完成したポリウレタン被覆物はポリウレタン側からの太陽光照射に於いて数秒以内に発色し、太陽光を遮断すると数秒以内に消色した。基材にセルロースアセテートの表面を加水分解したもの、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート及びCR-39を使用したものに関しては、逆面からの太陽光照射に於いても良好に発色した。

#### (5) 両面に防曇性被覆を有したポリカーボネート板の作製

上記(4)で作製したポリウレタン被覆物と他基材とを貼り合せた。組合せ及び条件は第4表の通りである。完成したラミネート体は太陽光下で良好な発消色を示した。

#### (6) 発、消色速度の測定

上記塗料のうち、塗料No C-10について、発、消色速度の測定を以下方法により行なった。

セン特殊光源製のUVランプ「ハンディ・キュアラブHLR-100T」を用い、第1図に示すような測定装置を作製した。発、消色性能は相対的な照度により評価した。即ち、発色していない時の照度に対する発色した時の照度の割合を発色時の透過率とした。なお、第1図中

(14)

特公 平 5-28753

27

28

被覆物No.	U-57	U-59	U-81	U-62	U-63	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84
基板	PVC	PVC	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET
塗料No.	C-10	C-20	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-1	C-12
塗布法	A	S	R	R	R	R	R	A	R	R	A	R
熱処理温度(℃)	70	70	130	130	130	130	130	130	150	110	110	113
熱処理時間(min)	70	70	10	10	10	10	10	10	20	30	30	30
膜厚 (μm)	220	60	156	150	154	153	150	230	155	155	203	157

被覆物No.	U-88	U-91	U-92	U-95	U-97	U-99
基板	HPET	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>
塗料No.	C-22	C-1	C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法	R	A	A	S	S	F
熱処理温度(℃)	130	110	110	120	120	128
熱処理時間(min)	30	30	30	25	25	45
膜厚 (μm)	143	210	210	60	56	124

注：塗布法については、

A：500μmスリットアプリケーション使用

R：ロールコーター使用

F：フローコート

S：スプレーコート

第4表：ポリウレタン被覆物の貼合わせ

貼合わせ体No	1	2	3	4	5
ポリウレタン被覆物No.	U-2	U-2	U-28	U-2	U-28
貼合わせ面	ポリウレタン被膜	ガラス	PC面	ガラス	PC面
他基材	HPET	HPET	D	AFPC	D
貼合わせ面	ハードコートのない面	ハードコートのない面	—	防曇コートのない面	—
接着剤	なし	ポリビニルブチラール膜	デュミラン膜 <sup>®</sup>	ポリビニルブチラール膜	UV硬化ウレタンアクリレート
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	UV硬化



where  $R^4$  indicates a hydrocarbon group).

4. Covering material product with photochromic properties described in Claim 2 or 3, in which the diisocyanate without the property of yellowing is one, two or more chosen from hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, and lysine diisocyanate.

5. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polyester is composed of adipic acid ester.

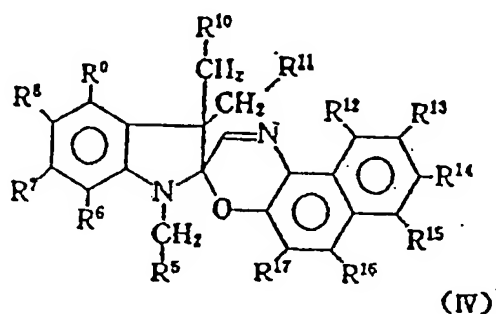
6. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polyether contains the oxytetramethylene unit.

7. Covering material product with photochromic property described in Claim 2 or 3, in which the aforementioned polycarbonate contains the repeating unit:



8. Covering material product with photochromic property described in Claim 2, in which the aforementioned catalyst for hardening is one, two or more chosen from tertiary amines, organotin compounds and organozinc compounds

9. Covering material product with photochromic property described in any one of Claims 1-8, in which the photochromic compound is shown by general formula (IV) below:



(where  $R^5$ - $R^{17}$  indicate hydrogen, organic atom group, carboxyl group, amino group, nitro group and halogen atom, which can be identical or different).

10. Covering material product with photochromic property described in any one of Claims 1-9, in which the aforementioned covering material product contain one, two, or more of UV absorber, photostabilizer, and antioxidant.

#### Detailed explanation of the invention

##### Industrial application field

The present invention is concerned with a covering composition having photochromic properties, especially with a covering composition having high coloring and decoloring rate.

##### Prior art

A conventional covering material having photochromic properties and made by adding an organic compound having photochromic properties to silicone surface-curing coating material; then applying the mixture to a substrate for coating, is known for glass lenses. This method was more advantageous than a method for mixing it with a substrate because uneven concentration caused by thickness variations could be avoided.

##### Problems to be solved by the invention

However, because the silicone surface-curing coating material made by the above-mentioned method had high crosslinking

concentration, it is difficult to move [sic; spread] organic compounds having photochromic properties, causing low coloring and decoloring rate.

Means to solve the problems

In order to solve the above-mentioned problems of conventional products, a urethane composition was used for formation of a coating material matrix to which [was added] an organic compound having photochromic properties in the present invention.

Suitable examples of a urethane composition for formation of a coating material matrix of the present invention include the following a, b, and c: a. at least one chosen from adducts of thermoplastic diisocyanate, isocyanurate, allophanate, biuret, and carbodiimide and/or their blocked forms with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketooxime; b. one, two, or more chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate containing several hydroxy groups per molecule, with average molecular weight of 300-3000; c. catalyst for curing.

Examples of nonyellowing diisocyanates used for the present invention include hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, and lysine diisocyanate. It is preferred to use the following diisocyanate prepolymer made by bonding several molecules using various methods; adducts of isocyanurate, allophanate, biuret, or carbodiimide, from the point of view of physical properties and workability. Biuret of hexamethylene diisocyanate is especially suitable.

N,N-dimethylcetylamine, N,N-dimethyldodecylamine,  
 N,N-dimethylhexadecylamine, N,N,N',N''-tetramethyl-1,3  
 butanediamine, N,N-dimethylbenzylamine, morpholine,  
 N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine,  
 N-(2-dimethylaminoethyl)morpholine,  
 4,4-oxydiethylenedimorpholine, N,N'-diethylpiperazine,  
 N,N'-dimethylpiperazine,  
 N-methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine,  
 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol, tetramethylguanidine,  
 3-dimethylamino-N,N-dimethylpropionamide,  
 N,N,N',N'-tetra(3-dimethylaminopropyl) methanedianine,  
 N,N-dimethylaminoethanol, ethoxylated hydroxylamine,  
 N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-diamino-2-propanol,  
 N,N,N'-trimethylaminoethylethanolamine,  
 1,4-bis(2-hydroxypropyl)imidazole,  
 3,3-diamino-N-methyldipropylamine,  
 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undecene-7, and  
 N-methyl-N'-hydroxyethylpiperazine. Examples of organotin  
 compounds include tin octylate, dibutyltin diacetate, dibutyltin  
 dilaurate, dibutyltin mercaptide, dibutyltin thiocarboxylate,  
 dibutyltin dimaleate, dimethyltin diacetate, dimethyltin  
 dilaurate, dimethyltin mercaptide, dimethyltin thiocarboxylate,  
 dimethyltin dimaleate, dioctyltin mercaptide, and dioctyltin  
 thiocarboxylate. Examples of organozinc compounds include zinc  
 octylate, zinc naphthenate.

Besides a composition containing the above-mentioned  
 isocyanate prepolymer and polyol, a composition containing  
 polyurethane prepolymer with an isocyanate group on the terminal  
 made by reacting diisocyanate with polyol, then crosslinking it

with a low-molecular-weight crosslinking agent, can be used for formation of a urethane coating material matrix.

Polyurethane prepolymer made by reacting the above-mentioned nonyellowing diisocyanate (an equivalent or more, especially twice as much or more of an equivalent) with polyol, is used. Isophorone diisocyanate is especially suitable as the isocyanate considering both crystallization and compatibility with the polyurethane prepolymer. Polyether is suitable as the polyol considering crystallization. Polyoxytetramethylene glycol containing two hydroxy groups per molecule, is especially suitable. The polyetherdiol suitably has the molecular weight of 100-1000. If the molecular weight is less than 100, because crystallization is easily carried out and because it is difficult to obtain the high molecular weight for the prepolymer finally produced, the matrix becomes hard, which lowers the coloring and decoloring rate. When using a polyetherdiol with molecular weight more than 1000, the raw material polyetherdiol has such a high viscosity that workability can be worsened.

The produced polyurethane prepolymer suitably has an average molecular weight of 3000-6000. If less than 3000, the matrix becomes excessively hard. If more than 6000, the viscosity becomes so high that gelation may occur.

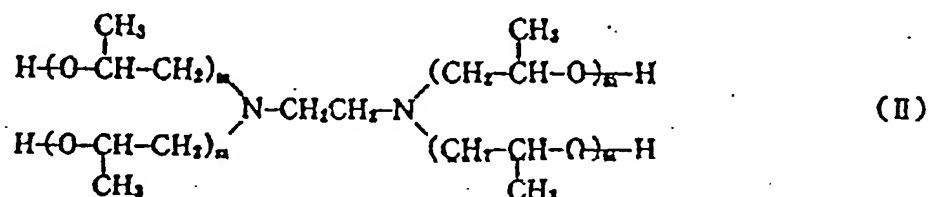
The isocyanate group positioned on the terminal of the above-mentioned polyurethane prepolymer, can be blocked to obtain long life for the coating material. The above-mentioned other types of diisocyanate prepolymers can be blocked. Any conventional blocking agent such as phenol or alcohol can be used. Considering the heat resistance of an organic compound having photochromic properties, or when using a plastic substrate, acetoacetic acid, malonic acid, or methyl ethyl

ketoxime, is suitably used for blocking because they can be easily removed at comparatively low temperature.

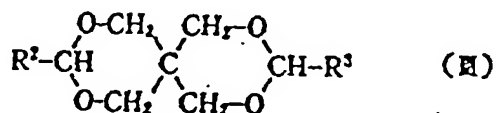
The polyurethane prepolymer with an isocyanate group on the terminal can be crosslinked with a conventional diamine crosslinking agent. Either a polyol or a polyamine compound of the following formulas (I), (II), or (III) is suitable:



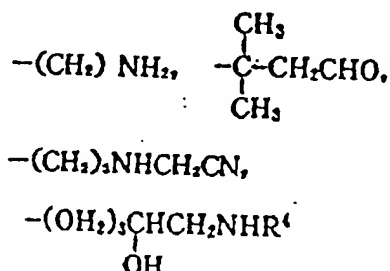
(in which n represents 0 or 1, R<sup>1</sup> represents a hydrocarbon group of C<sub>1-6</sub>)



(in which m represents an integer of 1-10)



(in which R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, consisting of one or more chosen from the following:

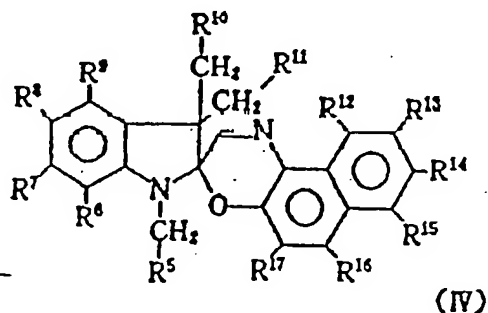


$R^4$  represents a hydrocarbon group).

The organic compound having photochromic properties is mixed and dissolved in the above-mentioned various compositions for formation of a polyurethane coating material matrix.

Any organic compound having photochromic properties and able to be added to and dissolved in a polyurethane coating material composition of the present invention, [can be used], such as spiropyran, spirooxazine, mercury dithizonate [transliteration], azobenzene, or viologen. Indolinospironaphthoxazine of the following formula (IV) is especially suitable:

Formula (IV)



(in which  $R^5$ - $R^{17}$  may be the same or different, chosen from hydrogen, organic atoms, carboxyl groups, amino groups, nitro groups, and halogen) 1,2,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-benzyl-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3-[3H]naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-(p-methoxybenzyl)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine], 1-(p-methylbenzyl)-3,3'-dimethylspiro[indolino-2,3-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine, and 1-(p-chlorobenzyl)-3,3'-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine.

An ultraviolet absorbent, light stabilizer, or antioxidant can be added to the composition of the present invention. By

doing so, deterioration of the coating film can be prevented, and decomposition of the organic compound having photochromic properties can be also prevented.

Examples of ultraviolet absorbent include benzophenon such as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenon, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone; benzotriazoles such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylgenyl)benzotriazole [transliteration], 2-(2'-hydroxy-5'-t-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-octylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, and cyanoacrylates such as ethyl-2-cyano-3,3'-diphenyl acrylate.

Examples of light stabilizers include nickel complex salt and hindered amine compound.

Examples of antioxidants include 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2 or 3-tert-butyl-4-methoxyphenol, stearyl- $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane; 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane, dilaurylthiodipropionate, dimyristylthiodipropionate, triphenylphosphite, phenyldiisodecylphosphite, and 4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-tert-butylphenyl-di-tridecyl) phosphite. They can be used alone or combined. It is especially suitable to add a combination of light stabilizer and antioxidant in amounts of 10% to 1000% of



the above-mentioned organic compound having photochromic properties.

A leveling agent to improve spreadability, a defoaming agent, or a viscosity enhancer can be added to the polyurethane resin composition of the present invention. Examples of leveling agents include surfactants containing a fluoroalkyl group or a polydimethylsiloxyl group. Cellulose acetate butyrate is especially effective. A conventional silicone defoaming agent is suitable. A castor oil viscosity enhancer is effective because it can impart thixotropy. The additives can be added in amounts of 0.01-10% of the entire coating material. They can be diluted using a solvent. Examples of solvents include hydrocarbons such as hexane, heptane, octane, cyclohexane, toluene, xylene, or ethylbenzene; esters such as ethyl acetate, methyl acetate, isopropyl acetate, n-propyl acetate, isobutyl acetate, n-butyl acetate, isoamyl acetate, methyl propionate, isobutyl propionate; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetyl acetone, or cyclohexyl ketone; ether esters such as ethylene glycol mono-n-butyl ether acetate, propylene glycol, [acetates] such as Cellosolve acetate, diethyl glycol diacetate, or monomethyl ether acetate; tertiary alcohols such as diacetone alcohol or t-amyl alcohol.

The solvent can be added in amounts of 0-60%. The amount is based on the viscosity of the entire coating material. Adding excess solvent causes reduction of viscosity, which results in production of a thin film.

The polyurethane coating material containing a photochromic compound made in the above-mentioned process is applied to a transparent substrate for coating, then cured. Spraying, soaking,

curtain-coating, or roll-coating can be used for coating. The coating method may depend on the intended use. Curing is performed at standard temperature to 130°C, depending on the heat resistance of the substrate and curability of the coating material.

The composition of the present invention can be applied to any type of transparent substrate, such as a transparent glass substrate or a transparent plastic substrate. Examples of plastic substrates include vinyl chloride, polystyrene, methyl polymethacrylate, polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, copoly(tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene), cellulose acetate, and cellulose acetate butyrate.

The composition of the present invention can be applied to the above-mentioned substrate which has polarization properties, contains an orientation plane which can be looked through from the specific direction, or whose surface has antifogging properties.

A film or a sheet coated with the composition of the present invention, having photochromic properties, can be made first, then laminated on another substrate such as a substrate having antifogging properties. Either a polysiloxane or an acrylic hard coating can be formed on one surface of a substrate, and a photochromic coating can be formed on another surface, then the film or the sheet can be adhered to either a sheet or a film having antifogging properties. The polyurethane coating made of the composition of the present invention can be heat-pressed, so that no adhesive is required. However, a hot-melt film may be used. The substrate can be adhered to another substrate, so that

a laminate having photochromic properties on one surface and antifogging properties on another surface, can be made.

#### Function

Because a layer is made by dissolving a photochromic compound in a polyurethane matrix using the composition of the present invention, high coloring and decoloring rates can be obtained.

#### Application examples

In the following, application examples are explained.

##### (1) Preparation of isocyanate end polyurethane polymer

Polyurethane polymer was prepared using the combinations shown in Table I. Polyol was introduced in a flask, stirred and heated under a nitrogen flow, then dehydrated. A small amount of dibutyltin dilaurate, used as a reaction catalyst, was added and mixed well. The mixture was kept at 60°C. While stirring, diisocyanate was added dropwise. After the end of the dropwise addition, the reaction was completed by stirring for 5 h.

##### (2) Preparation of photochromic polyurethane coating material

The polyurethane coating material shown in Table II was prepared by combining isocyanate end polyurethane prepolymer made in Application Example 1, a curing agent, other isocyanate prepolymers, and polyol. In Table II, cellulose acetate is

referred to as "sakusero" [transliteration], and methyl ethyl ketone is referred to as MEK. Methylisobutylketone is referred to as MIBK.

(3) Preparation of polycarbonate flat with one surface having antifog coating

A curing catalyst, a flow-controlling agent, and ethyl Cellosolve as a solvent were added to a copolymer of glycidyl methacrylate (50 parts by weight) and 2-hydroxyethylmethacrylate (50 parts by weight) to make a coating material. The coating material was used as an undercoating. The primer was applied 1 mm thick to a polycarbonate flat (PC flat) for coating, then heated and cured at 110-130°C for 30 min.

Both polyoxyethylated sorbitol (50 parts by weight) and copolymer of glycidyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate (40 parts by weight) were mixed with hydrolyzed  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (10 parts by weight), then the mixture was mixed with a polyoxyethylene alkylaryl type surfactant (made by Lion, Riponox [transliteration] NCN), a curing catalyst, a flow-controlling agent, and ethyl Cellosolve used as a solvent, to make a coating material. The coating material was used for top-coating.

A coating film having both good antifogging properties and good adhesivity can be formed by top-coating a PC flat which has been previously undercoated, then thermally curing at 130°C for 1 h. Thickness of the undercoat after curing was 2  $\mu\text{m}$ , and thickness of the topcoat after curing was 10  $\mu\text{m}$ .

(4) Preparation of photochromic polyurethane-coated product

are shown in Table IV. Completed laminates exhibited good coloring and decoloring properties under sunlight.

(6) Measurement of coloring and decoloring rate

Among the above-mentioned coating materials, the coloring and decoloring rate of No. C-10 was measured in the following process.

The measuring apparatus shown in Figure 1, was made with a UV lamp "Handy Curab [transliteration] HLR-100T" made by Sen Tokushu Kogen. The coloring and decoloring property was evaluated by relative illuminance. The ratio of illuminance obtained when not coloring to that obtained when coloring indicates the transmission ratio. In Figure 1, dryer 2 was used for preventing temperature increase of sample 3 due to light from UV lamp 1. A 2-mm-thick clear PC (polycarbonate) flat 4 was used as a filter to shut out UV, and colored PC flat 5 was used as a filter to decrease illuminance when an illuminance meter 6 was set in place.

Also, an ultraviolet meter (DM-365M) was used to measure UV strength, and a thermocouple was used to measure temperature of the sample. The result is shown in Figure 2.

It was obvious from Figure 2 that coloring and decoloring were completed within 30 sec after irradiation was initiated or stopped.

Table I. Polyurethane prepolymer composition table

① プレポリマーNo.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
② ジイソシアネート	⑥ キサメチレンジイソシアネート	⑥ キサメチレンジイソシアネート	⑦ イソホロンジイソシアネート	⑨ イソホロンジイソシアネート	⑨ イソホロンジイソシアネート	⑫ 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート
⑤ ポリオール	⑦ 1000 ③ ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)	⑧ 1000 ③ ポリカーボネートジオール(DN-983)	⑦ 1000 ③ ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)	⑩ 1000 ③ ポリエステルジオール(デスマフエン850)	⑪ 1000 ③ ポリカプロラクトンジオール(トーン0200)	⑦ 1000 ③ ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)
④ 量	1900	2000	1400	900	1000	1000

⑬ 注: テラタン650®: E. I. DuPont de Newours & the Co. 製

DN-983®: 日本ポリウレタン製

デスマフエン850®: バイエルA.G. 製

トーン0200®: Union Carbide Corp. 製

- Key: 1    Prepolymer No.  
 2    Diisocyanate  
 3    Name  
 4    Amount  
 5    Polyol  
 6    Hexamethylene diisocyanate  
 7    Polyoxytetramethylene glycol (Tetratan 650)  
 8    Polycarbonatediol (DN-983)  
 9    Isophorone diisocyanate  
 10    Polyesterdiol (Desumophen 850)  
 11    Polycaprolactone diol (Tone 0200)  
 12    4,4'-Dicyclohexylmethane diisocyanate  
 13    Note: Teratan 650®: made by E. I. Du Pont de Nemours & Co.; DN-983®: made by Nippon Polyurethane; Desmophen 850®: made by Bayer A.G.; Tone 0200®: made by Union Carbide Corp.

Table II. Polyurethane coating material composition table

① 塗料No		C-1	C-2	C-3
② プレポリマー	No	P-1	P-2	P-3
③ 硬化剤	⑪ 量 ⑫ 名称	⑬ 320 トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	⑬ 250 トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	⑬ 180 トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン
④ ジイソシアネートプレポリマー	⑪ 量 ⑫ 名称	30 —	20 —	15 —
⑤ ポリオール	⑪ 量 ⑫ 名称	— —	— —	— —
⑥ レベリング剤	⑪ 量 ⑫ 名称	— —	— —	— —
⑦ 硬化触媒	⑪ 量 ⑫ 名称	⑭ — トリエチルアミン	⑭ — トリエチルアミン	⑭ — トリエチルアミン
⑧ フォトクロミック化合物	⑪ 量 ⑫ 名称	5 PC-1	5 PC-2	5 PC-1
⑨ 光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	⑪ 量 ⑫ 名称	10.5 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	8.1 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	5.85 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>
⑩ 溶剤	⑪ 量 ⑫ 名称	10.5 10.5 キシレン/酢セロ/ MEK=1/1/1	8.1 8.1 ⑮ 同左	5.85 5.85 ⑮ 同左
	⑪ 量	120	75	65
Total		506.5	374.3	282.55

① 塗料No		C-4	C-10	C-12
② プレポリマー	No. ⑪量	P-3 240	—	—
③ 硬化剤	⑫名称	⑬ トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	—	—
④ ジイソシアネートプレポリマー	⑪量 ⑫名称	25 —	⑮ — HDIビユーレット(スミジュールN3200)	⑯ — HDIビユーレット(スミジュールN3200)
⑤ ポリオール	⑪量 ⑫名称	—	⑰ 62 ポリエステルポリオール(デスモフエン670)	⑳ 78 ポリカプロラクトンジオール(トーン0200)
⑥ レベリング剤	⑪量 ⑫名称	— FC-430 <sup>®</sup>	134 FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	113 FC430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>
⑦ 硬化触媒	⑪量 ⑫名称	⑭ 0.2 トリエチルアミン	0.2 2.0 ジブチル錫ジラウレート ②④	0.15 1.5 オクチル酸亜鉛 ②③
⑧ フォトクロミック化合物	⑪量 No.	0.2 PC-2	0.02 PC-1	0.30 PC-2
⑨ 光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	⑪量 ⑫名称	7.95 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	5.88 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	5.73 LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>
⑩ 溶剤	⑪量 ⑫名称	7.95 ⑰ 7.95 キシレン/酢セロ/テアミルアルコール=1/1/4	5.88 ⑱ 5.88 キシレン/ジアセトンアルコール=1/1	5.73 ⑲ 5.73 キシレン/ジアセトンアルコール=1/1
	⑪量	85	55	110
Total		379.05	270.86	320.14



① 塗料No		C-14	C-16	C-20
② プレポリマー	⑪ 量	—	—	—
③ 硬化剤	⑫ 名称	—	—	—
④ ジイソシアネートプレポリマー	⑪ 量	②⑨ —	— ②⑦	— ③①
	⑫ 名称	IPDI イソシアヌレート IPDI-T1890/1000 <sup>®</sup>	HDI アダクトコロネートEH <sup>®</sup>	HMDI アダクトバーノックDN-950 <sup>®</sup>
⑤ ポリオール	⑪ 量	②⑤ 140	124 ②⑧	164 ②⑤
	⑫ 名称	ポリエーテルポリオール(テラタン650)	ポリエーテルポリオール(デスモフェン670)	ポリエーテルポリオール(テラタン650)
⑥ レベリング剤	⑪ 量	187	247	154
	⑫ 名称	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>
⑦ 硬化触媒	⑪ 量	0.3 ②③ 3.0	0.4 ②⑨ 4.0	0.3 3.0
	⑫ 名称	オクチル酸亜鉛	ジブチル錫ジラウレート	オクチル酸亜鉛 ②⑨
⑧ フォトクロミック化合物	⑪ 量	0.3	0.04	0.3
	⑫ 名称	PC-2	PC-1	PC-1
⑨ 光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	⑪ 量	9.8	11.13	9.54
	⑫ 名称	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>
⑩ 溶剤	⑪ 量	9.8 ②⑥ 9.8	11.13 ②① 11.13	9.54 ②④ 9.54
	⑫ 名称	MEK/t-アミルアルコール=1/1	MIBK/ジアセトンアルコール=1/1	MBK/MIBK/t-アミルアルコール=1/1/1
	⑪ 量	125	150	125
Total		48.5	558.83	475.22

① 塗料No	C-22
② プレポリマー	—
⑪ 量	—
③ 硬化剤	—
⑫ 名称	—
⑪ 量	③① —
④ ジイソシアネートプレポリマー	③① ブロックイソシアネートデスモジュールLS-2800®
⑪ 量	450
⑤ ポリオール	①⑨ ポリエステルポリオール(デスモフェン670)
⑫ 名称	—
⑪ 量	479
⑥ レベリング剤	FC-430® BP-300®
⑫ 名称	—
⑪ 量	0.9 9.0
⑦ 硬化触媒	②⑨ ジブチル錫ジラウレート
⑫ 名称	—
⑪ 量	9.0
⑧ フォトクロミック化合物	PC-1
⑫ 名称	—
⑪ 量	27.87
⑨ ⑨ 光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	LS-770® AO-30®
⑫ 名称	—
⑩ ⑩ 溶剤	27.87 27.87
⑫ 名称	②① ジアセトンアルコール
⑪ 量	450
Total	1481.51

Key: 1 Coating material No.  
2 Prepolymer  
3 Curing agent  
4 Diisocyanate prepolymer  
5 Polyol  
6 Leveling agent  
7 Curing catalyst  
8 Photochromic compound  
9 Light absorbent or stabilizer or antioxidant  
10 Solvent  
11 Amount  
12 Name  
13 Triethanolamine, ethyldiethanolamine  
14 Triethylamine  
15 Xylene/sakusero  
16 Same as to the left  
17 Xylene/sakusero/t-amylalcohol  
18 HDI biuret (Sumidure N3200)  
19 Polyester polyol (Desmophen 670)  
20 Dibutyltin dilaurate  
21 Diacetone alcohol  
22 Polycaprolactone diol (Tone 0200)  
23 Zinc octylate  
24 IPDI isocyanulate IPDI-T 1890/1000®  
25 Polyether polyol (Teratan 650)  
26 t-Amyl alcohol  
27 HDI adduct coronate EH®  
28 Polyether polyol (Desmophen 670)  
29 Dibutyltin dilaurate  
30 HMDI adduct Banosk DN-950®  
31 Block isocyanate (Desmodure LS-2800)

Table III. Preparation of polyurethane coated product

① 被覆物No	U-1	U-2	U-4	U-6	U-8	U-11	U-16	U-18	U-20	U-21	U-24	U-28
② 基板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC
③ 塗料No	C-1	C-4	C-10	C-16	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12
④ 塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A
⑤ 熱処理温度(℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110
⑥ 熱処理時間(min)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	60	50	50
⑦ 膜厚 (μm)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205

① 被覆物No	U-32	U-34	U-35	U-38	U-40	U-43	U-44	U-47	U-50	U-51	U-52	U-53
② 基板	PC	D	D	D	D	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PVC	PVC
③ 塗料No	C-22	C-2	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2
④ 塗布法	A	A	A	S	S	A	F	S	A	A	S	S
⑤ 熱処理温度(℃)	130	130	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70
⑥ 熱処理時間(min)	60	600	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70
⑦ 膜厚 (μm)	205	210	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45

① 被覆物No	U-57	U-59	U-61	U-62	U-63	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84
基板②	PVC	PVC	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET
塗料No③	C-10	C-20	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-1	C-12
塗布法④	A	S	R	R	R	R	R	A	R	R	A	R
⑤ 熱処理温度(℃)	70	70	130	130	130	130	130	130	150	110	110	110
⑥ 熱処理時間(min)	70	70	10	10	10	10	10	10	20	30	30	30
⑦ 膜厚 (μm)	220	60	156	150	154	153	150	230	155	155	203	157

① 被覆物No	U-88	U-91	U-92	U-95	U-97	U-99
基板②	HPET	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>	CR-39 <sup>®</sup>
塗料No③	C-22	C-1	C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法④	R	A	A	S	S	F
⑤ 熱処理温度(℃)	130	110	110	120	120	128
⑥ 熱処理時間(min)	30	30	30	25	25	45
⑦ 膜厚 (μm)	143	210	210	60	56	124

⑧ 注：塗布法については、

A：500μmスリットアプリケーションタ使用

R：ロールコーター使用

F：フローコート

S：スプレーコート

- Key: 1 Coated product  
 2 Substrate  
 3 Coating material No.  
 4 Coating method  
 5 Heat-treatment temperature  
 6 Heat-treatment time  
 7 Film thickness  
 8 Notes: For coating methods  
 A 500- $\mu$ m slit applicator was used  
 R A roll coater was used  
 F Flow coating  
 S Spray coating

Table IV. Adhesion of polyurethane coated product

① 貼合わせ体No	1	2	3	4	5
ポリウレタン被覆物No. ②	U-2	U-2	U-28	U-2	U-28
貼合わせ面 ③	ポリウレタン被膜 ⑦	ガラス ⑪	PC面 ⑮	ガラス ⑪	PC面 ⑮
他基材 ④	HPET	HPET	D	AFPC	D
貼合わせ面 ③	ハードコートのない面 ⑧	ハードコートのない面 ⑧	—	防曇コートのない面 ⑭	—
接着剤 ⑤	なし ⑨	ポリビニルブチラール膜 ⑫	デュミラン膜® ⑬	ポリビニルブチラール膜	UV硬化ウレタンアクリレート ⑯
貼合わせ法 ⑥	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩	UV硬化 ⑰

① 貼合わせ体No	6	7	8	9
ポリウレタン被覆物No. ②	U-67	U-79	U-79	U-79
貼合わせ面 ③	PET面 ⑮	ポリウレタン被膜 ⑦	ポリウレタン被膜 ⑦	ポリウレタン被膜 ⑦
他基材 ④	D	ガラス ⑮	D	D
貼合わせ面 ③	—	—	—	—
接着剤 ⑤	デュミラン膜® ⑮	なし	なし	デュミラン膜® ⑮
貼合わせ法 ⑥	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩	熱圧着法 ⑩

- Key: 1 Adhered body No.  
2 Polyurethane coated product No.  
3 Adhered surface  
4 Other material  
5 Adhesive  
6 Adhesion method  
7 Polyurethane film  
8 Surface with no hard coating  
9 Absence  
10 Heat-pressing method  
11 Glass  
12 Polyvinyl butyral film  
13 Dumiran film®  
14 Surface with no antifogging coating  
15 PC surface  
16 UV-cured urethane acrylate  
17 UV curing  
18 PET surface  
19 Note: Dumiran®: made by Takeda Seiyaku

#### Effects of the invention

A composition for coating having photochromic properties and rapidly coloring and decoloring, is provided by the present invention.

#### Brief description of the figures

Figure 1 shows a measuring apparatus for coloring and decoloring used for application examples. Figure 2 shows results from coloring and decoloring measurement.

1 -- UV lamp. 2 -- Dryer. 3 -- Sample. 6 -- Illuminance.

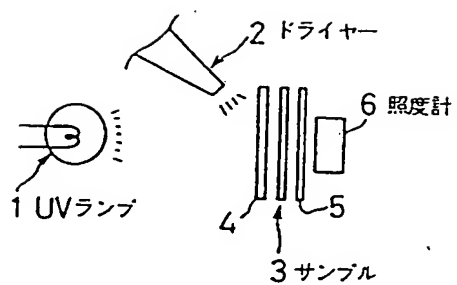


Figure 1

- Key: 1 UV lamp  
2 Dryer  
3 Sample  
6 Illuminance

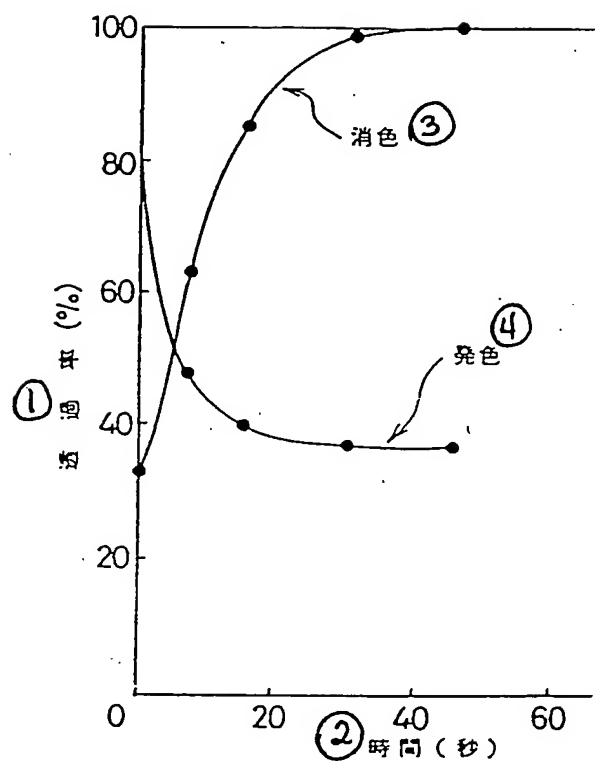


Figure 2

Key: 1 Transmittance  
 2 Time  
 3 Coloring  
 4 Decoloring



Notes: Spiroglycol®: made by Mitsubishi Gas Kagaku, 9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane

Adekakuodol® [transliteration]: made by Asahi Denka, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamine

Epomeite B-002: made by Yuka Shell Epoxy, 3,9-bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane

Sumidure N-3200®: made by Sumitomo Bayer Urethane

IPDI-TI890/100®: Chemische Werke Huls A.G.

Coronate EH®: made by Nippon Polyurethane

Banosk DN-950®: made by Dainippon Ink Kogyo

Desmodure LS-2800®: made by Sumitomo Bayer Urethane

Coronate 2507®: made Nippon Polyurethane

Photochromic compound No. and name of substance

PC-1: 1,3,3-Trimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine

PC-2: 1-(p-methoxybenzyl)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]-naphtho[2.1-b](1,4)oxazine

LS-770® Sano [transliteration] LS-770® made by Sankyo, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate

A0-30®: MARK A0-30®, made by Adeca Augus

FC-430®: made by 3M, surfactant containing alkyl fluoride chains

BP-300®: Serit [transliteration] BP-300®: made by Sumitomo Bayer Urethane, cellulose acetate butyrate

特公 平 5-28753

16

[illegible]

第2図より、発、消色はともに、光照射後又はその停止後30秒以内に達成されることが明らかである。

ブレポリマーNo.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ジイソシアネート 名称	ヘキサメチレンジイソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	4,4'-ジクロヘキシルメタンジイソシアネート
量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
JRI-11 収得	ポリオキサメチレングリール(テラタン650)	ポリオキサメチレングリール(DN-983)	ポリオキサメチレングリール(テラタン650)	ポリオキサメチレングリール(デスエフエン850)	ポリオキサメチレングリール(トーン0200)	ポリオキサメチレングリール(テラタン855)
量	1900	2000	1400	900	1000	1000

トーン0200<sup>®</sup>: Union Carbide Corp. 製

(9)

特公 平 5-28753

17

18

第2表：ポリウレタン塗料組成表

塗料No		C-1	C-2	C-3
プレポリマー	量	P-1 320	P-2 250	P-3 180
硬化剤	名称	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン
	量	30	20	15
ジイソシアネートプレポリマー	名称	—	—	—
	量	—	—	—
ポリオール	名称	—	—	—
	量	—	—	—
レベリング剤	名称	—	—	—
	量	—	—	—
硬化触媒	名称	トリエチルアミン	トリエチルアミン	トリエチルアミン
	量	5	5	5
フォトクロミック化合物	No	PC-1	PC-2	PC-1
	量	10.5	8.1	5.85
光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	名称	LS-770 <sup>®</sup> AO-20 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-20 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-20 <sup>®</sup>
	量	10.5 10.5	8.1 8.1	5.85 5.85
溶剤	名称	キシレン/酢セロ/ MEX-1/1/1	同左	同左
	量	120	75	65
Total		506.5	374.3	282.55

(10)

特公 平 5-28753

19

20

塗料No.		C-4	C-10	C-12
プレポリマー	No.	P-3	—	—
	量	240	—	—
硬化剤	名称	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン	—	—
	量	25	—	—
ジイソシアネートプレポリマー	名称	—	HDIビユーレット(スミジュールN3200)	HDIビユーレット(スミジュールN3200)
	量	—	62	78
ポリオール	名称	—	ポリエステルポリオール(デスモフェン670)	ポリカプロラクトンジオール(トーン0200)
	量	—	134	113
レベリング剤	名称	FC-430 <sup>®</sup>	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	FC430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>
	量	0.2	0.2 2.0	0.15 1.5
硬化触媒	名称	トリエチルアミン	ジブチル錫ジラウレート	オクチル錫亜鉛
	量	0.2	0.02	0.30
ノイスターミツ化化合物	No.	PC-2	PC-1	PC-2
	量	7.95	5.88	5.73
光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	品名	LS 770 <sup>®</sup> AN 30 <sup>®</sup>	LS 770 <sup>®</sup> AN 30 <sup>®</sup>	LS 770 <sup>®</sup> AN 111 <sup>®</sup>
	量	7.95 7.95	5.88 5.88	5.73 5.73
溶剤	名称	キシレン/酢ヒロ/エ アミルアルコール 1/1/4	キシレン/ジアセトン アルコール=1/1	キシレン/ジアセトン アルコール=1/1
	量	85	55	110
Total		379.05	270.86	320.14

(11)

特公 平 5-28753

21

22

塗料No		C-14	C-16	C-20
プレポリマー	No	—	—	—
	量	—	—	—
硬化剤	名称	—	—	—
	量	—	—	—
ジイソシアネートプレポリマー	名称	IPDIイソシアヌレートIPDI-T1890/1000 <sup>®</sup>	HDIアダクトコロネートEH <sup>®</sup>	HMDIアダクトバーノックDN-950 <sup>®</sup>
	量	140	124	164
ポリオール	名称	ポリエーテルポリオール(テラタン650)	ポリエーテルポリオール(デスモフエン670)	ポリエーテルポリオール(テラタン650)
	量	187	247	154
レベリング剤	名称	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>	FC-430 <sup>®</sup> BP-300 <sup>®</sup>
	量	0.3 3.0	0.4 4.0	0.3 3.0
硬化触媒	名称	オクチル酸亜鉛	ジブチル錫ジラウレート	オクチル酸亜鉛
	量	0.3	0.04	0.3
フォトクロミック化合物	No	PG-2	PG-1	PG-1
	量	9.8	11.13	9.54
光吸収剤又は安定剤又は酸化防止剤	名称	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>
	量	9.8 9.8	11.13 11.13	9.54 9.54
溶剤	名称	MEX/t-アミルアルコール=1/1	MIBK/ジアセトンアルコール=1/1	MBK/MIBK/t-アミルアルコール=1/1/1
	量	170	171	170
Total		48.5	558.83	475.22

(12)

特公 平 5-23753

23

24

塗料名		C-22
プレポリマー	量	—
硬化剤	名称	—
	量	—
ジイソシアネートプレポリマー	名称	ブロックイソシアネートデス イジュー ルLS 8800 <sup>®</sup>
	量	450
ポリオール	名称	ポリエスナルポリオール(ア スモフェン878)
	量	479
ハビリヤン	名称	MP-170 <sup>®</sup> MP-700 <sup>®</sup>
	量	0.8 0.0
硬化触媒	名称	ジブチル錫ジシラレート
	量	9.0
フォトクロミック化合物	名称	PC-1
	量	27.87
光吸収剤又は安定剤又は 酸化防止剤	名称	LS-770 <sup>®</sup> AO-30 <sup>®</sup>
	量	0.01 0.01
溶剤	名称	ジアセトンアルコール
	量	450
Total		1251.51

注：スピログリコール®：三菱ガス化学製

ルビ：ニッポン(日本)の国名をローマ字で表した。7491000671497719(66)の  
ンデカン

アデカオドル® 有機化学

**N,N,N,N-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン**

エボム・トB-002: 油化シエルエボムシ製

39-17(3-7: / 70P 4) -- 2, 4, 8, 10 -- テトヲホキサスルヨロ(55)ウツデカシ

スミジュールN-3000 住友ハイエールウレタン製

INDI-111000-100B - Chemical Warfare (July 1961)

コロネート®: 日本ポリウレタン製

バーノックDN-950<sup>®</sup>:大日本インキ工業製

[illegible]

(13)

特公 平 5-28153

25

26

コロネート2507<sup>®</sup>: 日本ポリウレタン製  
 フォトクロミック化合物Noと物質名

PC-1: 1,3,3-トリメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b] (1,4)オキサジン]

PC-2: 1-(p-メトキシベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b] (1,4)オキサジン]

LS-770<sup>®</sup>: サノールLS-770<sup>®</sup>、三共製

ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート

AO-30<sup>®</sup>: MARK AO-30<sup>®</sup>、アデカ、アーガス製

FC-430<sup>®</sup>: スリーエム製

フッ化アルキル鎖を有した界面活性剤

BP-300<sup>®</sup>: セリットBP-300<sup>®</sup>: 住友バイエルウレタン製セルロースアセテートブチレート

第3表 ポリウレタン被覆物の作製

被覆物No	U-1	U-2	U-4	U-6	U-8	U-11	U-16	U-18	U-20	U-21	U-24	U-28
基板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC
塗料No	C-1	C-4	C-10	C-16	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12
塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A
熱処理温度(℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110
熱処理時間(min)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	60	50	50
膜厚 (μm)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205

被覆物No	U-32	U-34	U-35	U-38	U-40	U-43	U-44	U-47	U-50	U-51	U-52	U-53
基板	PC	D	D	D	D	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PVC	PVC
塗料No	C-22	C-2	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2
塗布法	A	A	A	S	S	A	F	S	A	A	S	S
熱処理温度(℃)	130	130	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70
熱処理時間(min)	60	600	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70
膜厚 (μm)	205	210	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45

(15)

特公 平 5-28753

29

30

貼合わせ体No	6	7	8	9
ポリウレタン被覆物No	U-67	U-79	U-79	U-79
貼合わせ面	PET面	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜
他基材	D	ガラス	D	D
貼合わせ面	—	—	—	—
接着剤	デュミラン膜 <sup>®</sup>	なし	なし	デュミラン膜 <sup>®</sup>
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法

注：デュミラン<sup>®</sup>：武田薬品製造

### 【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、急速な発消色を示すフォトクロミック性を有する被覆用組成物が提供される。

### 図面の簡単な説明

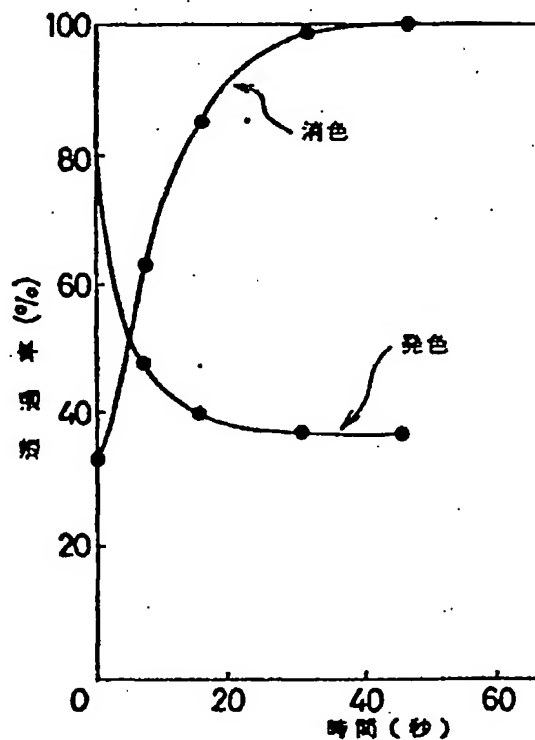
第1図は実施例において使用した発、消色測定

装置を示す模式的な構成図である。第2図は実施例における発、消色測定結果を示すグラフである。

1……UVランプ、2……ドライヤー、3……

20 サンプル、6……照度計。

第2図

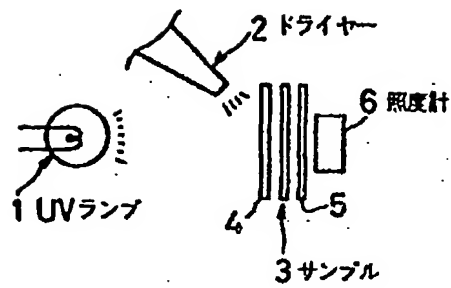




(16)

特公 平 5-28753

第1図



Japanese Kokoku Patent No. Hei 5[1993]-28753

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 102-51970  
Ref. No. TR 96-43

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKOKU PATENT NO. HEI 5[1993]-28753

Int. Cl. <sup>5</sup> :	C 09 K 9/00
Sequence No. for Office Use:	8930-4H
Application No.:	Sho 62[1987]-10188
Application Date:	January 20, 1987
Kokai No.:	Sho 63[1988]-178193
Kokai Date:	July 22, 1988
Publication Date:	April 27, 1993
No. of Inventions:	1 (Total of 61 pages)

COVERING MATERIAL PRODUCT WITH PHOTOCHROMIC PROPERTIES

Inventors:	Yuichi Aoki Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 4-8 Doshu-machi, Higashi-ku, Osaka-shi Osaka-fu
------------	---

Motoaki Yoshida  
Nippon Sheet  
Glass Co., Ltd.  
4-8 Doshu-machi,  
Higashi-ku, Osaka-shi  
Osaka-fu

Akio Takigawa  
Nippon Sheet  
Glass Co., Ltd.  
4-8 Doshu-machi,  
Higashi-ku, Osaka-shi  
Osaka-fu

Applicant:

Nippon Sheet  
Glass Co., Ltd.  
4-8 Doshu-machi,  
Higashi-ku, Osaka-shi  
Osaka-fu

Agent:

Tsuyoshi Shigeno,  
patent attorney

Examiner:

Kikuo Ozawa

Reference Cited:

Japanese Kokai Patent  
Application No.  
Sho 61[1986]-268788  
(JP,A)

[There are no amendments to this patent.]

Claim

1. Covering material product with photochromic properties, characterized by containing urethane products for formation of the paint matrix and photochromic organic compounds.

2. Covering material product with photochromic properties described in Claim 1, in which the aforementioned urethane products for formation of the paint matrix are composed of the following components a, b and c:

- a: at least one chosen from adducts of diisocyanate without the property of yellowing, isocyanurate, allophanate, biuret and carbodiimide and/or their block bodies with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketoxime,
- b: one, two or more chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate containing several hydroxy groups in one molecule, with average molecular weight of 300-3000,
- c: catalyst for hardening.

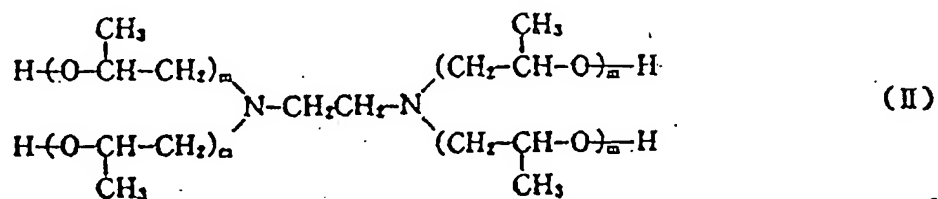
3. Covering material with photochromic properties described in Claim 1, in which the aforementioned urethane products for formation of the paint matrix are composed of the following components d and e:

- d: polyurethane prepolymer with average molecular weight 3000-6000, with isocyanate terminals produced by reaction between one, two or more diisocyanates without the property of yellowing and one, two or more diols, with molecular weight 100-1000, chosen from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate, or their block bodies with malonic acid, acetoacetic acid or methyl ethyl ketoxime,

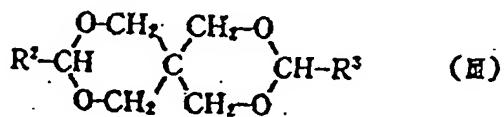
e: one, two or more chosen from general formulas (I), (II) and (III):



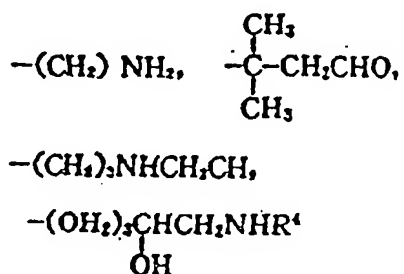
(where n indicates 0 or 1 and  $R^1$  indicates a hydrocarbon group containing 1-6 carbon atoms)



(where m indicates an integer of 1-10)



(where  $R^2$  and  $R^3$  indicate one, two or more groups shown below, which can be identical or different:



When using an isocyanate prepolymer, a two-component coating material is prepared with a suitable polyol. A polyol with average molecular weight 300-3000, especially 500-1000, is suitably used. When using a polyol with an average molecular weight less than 300, the produced polyurethane matrix becomes hard, and low coloring and decoloring rate results. When using a polyol with an average molecular weight of more than 3000, the produced polyurethane matrix is so soft that it is easily crumpled, and the viscosity of the coating material is so high that working can be difficult.

Examples of polyol include polyester, polyether, polycaprolactone, and polycarbonate. Polyester containing adipic ester, polyether containing oxytetramethylene glycol units such as polyoxytetramethylene glycol, polyether made by reacting 1,4-butanediol with propylene oxide, and polycarbonate made by reacting 1,6-hexanediol with phosgene, are suitable. Adipic acid [compounds] such as low-branched polyester polyol and polyether polyol containing oxytetramethylene glycol units are especially suitable.

A curing catalyst is added to the above-mentioned mixture of diisocyanate prepolymer with polyol. Examples of curing catalyst include tertiary amine compounds, organotin compounds, and organozinc compounds. Examples of tertiary compounds include triethylenediamine, N,N,N',N',N''-pentamethyldipropylenetriamine, N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine, N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylpropylenediamine, bis(dimethylaminoethyl) ether, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl-3-(N,N-dimethylamino)propyl ether, N,N'-dimethylcyclohexylamine, N,N-dicyclohexylmethylamine, methylenebis(dimethylcyclohexyl)amine, triethylamine,

The following was used as a substrate: glass flat (G); polycarbonate flat (PC) having thickness of 0.5 mm; polycarbonate flat (AFPC) with an antifogging coating made in the above-mentioned section (3); cellulose acetate whose surface was hydrolyzed with an aqueous caustic soda solution (made by Sanritsu Denki, Deimules [transliteration]; D); polyethylene terephthalate film (PET) of thickness 125  $\mu\text{m}$ ; CR-39 flat of thickness 2 mm; vinyl chloride sheet (PVC) of thickness 2 mm; and (HPET) made by treating a polyethylene terephthalate film of thickness 125  $\mu\text{m}$  with a primer (TF, made by Shinetsu Kagaku) and that silicon type hard coating (X-12-2150; made by Shinetsu Kagaku) is given. A polyurethane coating material made with a combination shown in Table III was applied for coating, then curing was performed under various conditions. In the case of either a hard-coated flat or a film or with an antifogging film, its opposite surface was coated.

The completed polyurethane coated product was colored within several seconds of being irradiated with sunlight from the polyurethane side, and decolored within several seconds after the sunlight was cut off. In the following cases, i.e., product consisting of a substrate with the surface which was hydrolyzed with cellulose acetate; products consisting of a substrate with the surface which was hydrolyzed with polyethylene terephthalate; a substrate with the surface which was hydrolyzed with polymethyl methacrylate; and a substrate with the surface which was hydrolyzed with CR-39, when sunlight was irradiated from the opposite surface, they were well colored.

(5) Adhesion of laminated polyurethane to other substrates

A polyurethane laminated product made in the above-mentioned (4) was adhered to other substrates. Combinations and conditions